



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 44 06 431 C 2

51 Int. Cl. 8:
B01J 37/08

27 Aktenzeichen: P 44 06 431.4-41
22 Anmeldetag: 28. 2. 94
28 Offenlegungstag: 31. 8. 95
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 6. 96

DE 44 06 431 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

12 Patentinhaber:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

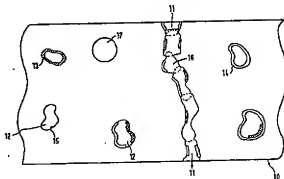
12 Erfinder:
Friese, Karl-Hermann, Dipl.-Phys. Dr., 71229
Leonberg, DE; Weber, Lothar, Dr., 70499 Stuttgart,
DE; Gruenwald, Werner, Dipl.-Phys. Dr., 70839
Gerlingen, DE

55 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 41 31 503 A1
GB 11 10 852

64 Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile mit inneren Oberflächen

57 Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile (10) mit inneren Oberflächen (15) zur Katalyse chemischer Reaktionen von oder mit Gasen (11) oder als Getar (13) durch Mischen von Pulvern des das Trägermaterial bildenden Teils (10) mit formprägenden, gegebenenfalls Platingruppenmetalle auf ihrer Oberfläche als katalytisch wirksame Mittel (13, 14) aufwalsenden Pulvern sowie anschließendes Sintern der Mischung unter Entfernen des formprägenden Mittels (12), dadurch gekennzeichnet, daß als formprägende Mittel (12) Pulver aus Flozin, Thermalruß, Theobromin, Indigo, Polyethylen oder Mischungen dieser Stoffe und als katalytisch wirksame Mittel Rh, Pd und/oder Pt und/oder Gettematerialien aus Erdalkalioxyden oder gemischten, aus den Metallen Me¹ und Me² bestehenden Oxiden der Formel Me¹Me²O₃, insbesondere LiAlO₃, eingesetzt werden und daß die katalytisch wirksamen Mittel (13, 14) nach dem Ausbrennen und/oder Abdampfen der formprägenden Mittel (12) in den Poren des Teils (10) verbleiben.



DE 44 06 431 C 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile gemäß der Gattung des Hauptanspruchs.

Aus der GB-PS 11 10 852 ist ein derartiges Verfahren zur Herstellung eines Katalysators bekannt, bei dem ein pulverförmiges Trägermaterial mit einem pulverförmigen Füllstoff vermischt wird, der eine aktive Substanz, beispielsweise ein Platingruppenmetall, auf seiner Oberfläche aufweist. Diese Mischung wird anschließend unter vollständiger Entfernung des Füllmaterials gesintert.

Bei der Sinterung von Mischungen katalytisch aktiver Stoffe mit Keramikpulvern werden die katalytisch aktiven Mittel großenteils von der Keramik voll umschlossen, wodurch ein hoher Materialverbrauch zur Erlangung ausreichender katalytischer Aktivität notwendig wird. Zur Einbringung katalytischer aktiver Stoffe in poröse keramische Teile durch Imprägnierung mit einer Salzlösung wird die Keramik mit Mitteln, die die Hohlraumform prägen und die Einstellung der Porosität erlauben, gesintert, imprägniert und erneut erhitzt. Eine gleichmäßige Verteilung der katalytisch aktiven Mittel nach thermischer Entfernung der formbildenden Mittel auf der inneren Oberfläche des keramischen, permeablen Teils wird dabei nicht immer befriedigend erreicht. Die nutzbare innenliegende Oberfläche des keramischen Teils liegt katalytisch unwirksam brach.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubilden, das formtreue, poröse, permeable Teile auf innenliegenden Oberflächen mit gleichmäßig über diese innere Oberfläche verteilten katalytisch aktiven Mitteln und/oder Gettermaterialien beschichtet werden können; das Verfahren soll sich für eine automatisierbare Herstellung von Teilen eignen.

Diese Aufgabe wird durch das im Patentanspruch angegebene erfindungsgemäße Verfahren gelöst. Ein formbildendes Mittel, welches ein thermisch zersetzbarer, ausbrennbarer und/oder abdampfbarer Stoff ist, ermöglicht hierbei, auf den inneren Oberflächen des Teils katalytisch aktive Stoffe aufzubringen. Der somit festgelegte Bereich des katalytisch aktiven Mittels im Teil erhöht dessen wirksame Fläche zum Zweck der Katalyse.

Wegen der höheren katalytisch wirksamen Fläche kann der Materialverbrauch des katalytisch aktiven Mittels und des formprägenden Mittels bei gleicher katalytischer Wirksamkeit verringert werden. Eine Verkleinerung des katalytisch wirksamen Teils ist möglich und der Masserückgang des Teils erweitert den mobilen Einsatz. Durch die bessere Gleichverteilung des katalytisch aktiven Materials tritt eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer des Teils ein. Mit großen formprägenden Mitteln ist es möglich, zusammenhängende innere Oberflächenbereiche des Teils mit katalytisch aktiven Material zu bedecken. Hinsichtlich der Herstellung des Teils wird das Verfahren vereinfacht, indem keine Imprägnierung zur Einbringung des katalytisch aktiven Mittels mehr erforderlich ist, die eine thermische Nachbehandlung benötigt.

Werden zwei oder mehr verschiedene katalytisch aktive Mittel benutzt, so ist es möglich, unter Ausnutzung der Architektur eines formprägenden Mittels mit den katalytisch aktiven Mitteln einen Katalysator an den inneren Oberflächen des Teils aufzubauen, bei dem die katalytisch aktiven Mittel in einer festen räumlichen Beziehung zueinander stehen. Außerdem sind unterschied-

liche Konzentrationsgradienten von Mischungen der katalytischen aktiven Mittel einstellbar. Es ist kein Problem mehr, einen aus mehreren Schichten aufgebauten Katalysator auf den inneren Oberflächen des Teils herzustellen.

Durch das Aufbringen der katalytisch wirksamen Mittel auf die Oberfläche der formprägenden Mittel können auf den inneren Oberflächen des Teils zusammenhängende Bereiche oder Muster mit katalytisch aktivem Material versehen werden.

Durch verschiedene katalytisch wirksame Mittel auf der Oberfläche der formprägenden Mittel ist es möglich, die katalytisch wirksamen Teile unterschiedlichen chemischen Reaktionsbedingungen anzupassen. Um zum Beispiel CO, HC, NO_x und O₂ in Automobilabgasen in das thermodynamische Gleichgewicht umzusetzen, sind vorzugsweise Rh-Katalysatoren bei tiefen, Pt-Katalysatoren bei hohen Temperaturen nebeneinander wirksam. Durch die erfindungsgemäße Beschichtung ist eine Trennung katalytischer Mittel möglich, die sich andernfalls mischen würden und dadurch ihre Wirkung einbüßen. Eine Legierungsbildung von Pt mit Rh kann so vermieden werden.

Insbesondere für den Fall, daß die Pulverkörner annähernd Kugelform aufweisen, wird ein besonders günstiges Verhältnis von Oberfläche : Volumen bei festem Porenradius für die Katalyse nutzbar. Ferner kann durch die Wahl der Abmessungen von formprägenden Mitteln und mit katalytisch aktiven Mitteln versehenen formprägenden Mitteln die Permeabilität des Teils mit bekannten Abmessungen gezielt eingestellt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die katalytisch aktiven Mittel auf einfache Weise an die formprägenden Mittel zu binden.

Ein Zusatz von Theobromin zu Dickschichtpasten bzw. keramischen Formmassen, der Grundsubstanz des Teils, der während des Sinterns sublimiert und definierte Hohlräume hinterläßt, eignet sich vorzüglich für die automatisierte Siedrucktchnik.

Die Figur zeigt einen Schnitt durch ein poröses Teil mit katalytisch wirksamen Beschichtungen auf den Porenoberflächen.

Im einzelnen zeigt sie schematisch ein poröses Teil 10, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist. Der Kanal 16 ist aus aneinanderliegenden Poren 12 zusammengewachsen, deren innere Oberflächen 15 katalytisch aktive Mittel 13 und/oder 14 aufweisen. Ferner ist eine isolierte, zum Beispiel kugelförmige, katalytisch unwirksame Pore 17 im Teil 10 dargestellt. Das poröse Teil 10 ist aus Zirkoniumdioxidkeramik, das katalytisch aktive Mittel 13 ist ein Getter- oder Fangstoff aus Oxiden, vorzugsweise Erdalkalimetalloxiden, und das katalytisch aktive Mittel 14 ist ein Edelmetall, insbesondere Platin oder Rhodium. Ein Gas 11, beispielsweise das Abgas einer Wärmekraftmaschine, strömt von der Oberfläche des permeablen Teils 10 in den Kanal 16 zur Rückseite des Teils 10 und tritt dort aus. Vereinzelt sind isoliert liegende Poren erkennbar.

Die formprägenden Mittel werden durch chemische Fällprozesse, durch stromloses Abscheiden auf Pulverteilchen, durch Bedampfen von Pulverteilchen, durch laserinduzierte Zersetzung von Gasen auf Pulverteilchen oder im Wirbelbett mit Stäuben auf den Pulverteilchen mit katalytisch aktiven Mitteln 13, 14 beschichtet oder diese katalytisch aktiven Mittel werden ins Volumen des formprägenden Mittels eingebracht. Die Nachbehandlung einer katalytisch wirksamen Platinschicht zur Erhöhung der Haftfestigkeit auf Picein erfolgte vor-

teilhait im Formiergasstrom bei 900 Grad Celsius, für Rhodium als katalytisch aktives Mittel sind 1000 Grad Celsius vorteilhafter. Als Formiergas wurde eine Mischung von 10 Teilen Wasserstoff und 90 Teilen Stickstoff eingesetzt.

Zur Herstellung des Teils 10 werden Pulver, die den Stoff des Teils 10 bilden, mit Pulvern formprägender Mittel, die katalytisch aktive Mittel 13, 14 aufweisen, vereint, vorzugsweise gemischt, geführt oder gesprüht und anschließend gesintert. Die Sinter Temperatur der Mischung liegt zwischen 500 und 1600 Grad Celsius für Zirkoniumdioxidpulver mit Piceinpulver einer festen Korngröße von 4 Mikrometer Durchmesser. Die Schrumpfung des Teils 10 führt zu einem Durchmesser der Poren, der kleiner als der ursprüngliche Korndurchmesser der formprägenden Mittel mit katalytisch aktiven Mitteln ist. Als formprägende Mittel werden vorzugsweise mit Platin vergütetes Picein, mit Rhodium vergütetes Theobromin oder bei größeren formprägenden Körnern Platin neben Rhodium eingesetzt. Es sind auch Körner mit teilweise Beschichtung eines oder mehrerer katalytisch aktiver Mittel neben- oder aufeinander einsetzbar. Die unterschiedliche Teilchengröße und -form ist in der Figur sichtbar. Es können auch Gettersubstanzen, zum Beispiel LiAlO_2 , anstelle von katalytisch aktiven Substanzen eingesetzt werden.

Vergleichsbeispiel

Zur Herstellung eines porösen Keramikteils 10 wird ein Thermalrußpulver mit einer Korngröße von 1 bis 150 Mikrometer Korndurchmesser mit einem Zirkoniumdioxidpulver, das bis zu 5 Gewichtsprozent Yttriumoxid enthält, mit einem organischen Binder und mit einem Weichmacher unter Zusatz eines Lösungsmittels vermahlen. Nach dem Sintern bei 1600 Grad Celsius erhält man ein poröses Keramikteil. Alternativ werden Indigo, Picein, Polyethylenwachs oder Theobromin als formprägende Mittel eingesetzt.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines porösen Keramikteils 10 mit katalytisch wirksamen Substanzen wird ein Pulver, wie im Vergleichsbeispiel beschrieben, eingesetzt, nachdem es vorausgehend mit Platin beschichtet worden ist. Das formprägende Mittel wird an seiner Oberfläche durch chemische Fällprozesse, insbesondere Reduktion von Metallsalzlösungen, die zur Abscheidung von katalytisch wirksamem Platin oder Rhodium führen, vergütet.

Beispiel 2

Eine Pulvermischung aus Theobrominpulver mit Platinoberflächenschicht und Zirkoniumdioxidpulver wird von einer Pulvermischung aus Piceinpulver mit Rhodiumoberflächenschicht und Zirkoniumdioxidpulver überschichtet und gesintert.

Beispiel 3

Für die Herstellung eines rechteckigen Kanals von 100 Mikrometer Kanalhöhe wird eine 165 Mikrometer dicke und 165 Mikrometer breite Schicht aus Paste auf einem keramischen Träger gedruckt, wobei durch die größer gewählten Maße die Schrumpfung berücksichtigt wurde. Die Paste wurde wie im Vergleichsbeispiel in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, jedoch kein Zirkoni-

umdioxid und Yttriumoxid verwendet. Die erhaltene pastöse Masse wird mittels eines üblichen automatisierten Siebdruckverfahrens auf einen keramischen Träger aufgedruckt. Dazu kann auch das sogenannte "Tampendruck"-Verfahren eingesetzt werden. Nach dem Aufbringen einer keramischen Abdeckschicht wird diese Abdeckschicht im Stickstoffstrom bei 900 Grad Celsius gefestigt. In einem anschließenden Brennschritt an der Luft oder in oxidierender Atmosphäre werden die formprägenden Mittel rückstandsfrei ausgebrannt. Es folgt die Sinterung bei 1600 Grad Celsius.

Für die oben genannten Beispiele erwies es sich als vorteilhaft für die Porengröße höchstens den 0,2fachen Wert der zu fertigenden Schichtdicke des Keramikteils zu wählen, was einem Anwendungsbereich von 2 bis 15 Mikrometern entspricht. Die Schichtdicke des aufgetragenen katalytisch wirksamen Materials auf den Formträger war besonders vorteilhaft, wenn der Durchmesser der formprägenden Körner den zehnfachen Wert der Schichtdicke einer schichtförmigen katalytisch wirksamen Substanz ausmachte. Durch die vorher mittels Sieben festlegbare Korngröße der formprägenden Mittel wird die Porosität des Teils 10 hinsichtlich Teilichte, Permeabilität und des Durchmessers der Poren festlegbar. Als formprägende Mittel für Keramikteile sind Staub, Suspensionen, Pasten, Granulat, Festleichen oder vorgefertigte Volumenteile zur Keramikteilherstellung verwendbar.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile (10) mit inneren Oberflächen (15) zur Katalyse chemischer Reaktionen von oder mit Gasen (11) oder als Getter (13) durch Mischen von Pulvern des das Trägermaterial bildenden Teils (10) mit formprägenden, gegebenenfalls Platingruppenmetalle auf ihrer Oberfläche als katalytisch wirksame Mittel (13, 14) aufweisenden Pulvern sowie anschließendes Sintern der Mischung unter Enternen des formprägenden Mittels (12), dadurch gekennzeichnet, daß als formprägende Mittel (12) Pulver aus Picein, Thermalruß, Theobromin, Indigo, Polyethylen oder Mischungen dieser Stoffe und als katalytisch wirksame Mittel Rh, Pd und/oder Pt und/oder Gettermaterialien aus Erdalkalioxyden oder gemischten, aus den Metallen Me^I und Me^{III} bestehenden Oxiden der Formel $\text{Me}^I\text{Me}^{III}\text{O}_2$, insbesondere LiAlO_2 , eingesetzt werden und daß die katalytisch wirksamen Mittel (13, 14) nach dem Ausbrennen und/oder Abdampfen der formprägenden Mittel (12) in den Poren des Teils (10) verbleiben.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

